云 南 植 物 研 究 3(2)：181—184，1981
Acta Botanica Yunnanica

一个重要脂肪酸 CIS-TETRACOS-15-ENOIC 的新存在——蒜头果油

欧乞鍼

（中国科学院昆明植物研究所）

本文报告云南产蒜头果种仁油中cis-Tetracos-15-enoic的分离与鉴定。该酸通过氧化得15碳二羧酸，可作为合成麝香酮（muscone）的理想原料，因此它是一个在学术上和应用上均有意义的脂肪酸。

蒜头果（Malania oleifera Chun et Lee.）1)，土名山桐子，为一种木本油料植物，分布于广西和云南。本文目的在于弄清其脂肪酸成分，并为进一步确定系统位置提供旁证。经分析和鉴定，发现其种仁油脂中含67%的cis-Tetracos-15-enoic，蒜头果仁油的理化性质和脂肪酸组成见表1及表2。

从蒜头果种仁油中得到的cis-Tetracos-15-enoic是一种白色针状结晶，mp 44—45°C，元素分析：$C_{24}H_{46}O_2$；红外光谱示有顺式双键(1650，690cm^{-1})和羧基(1695，935cm^{-1})；核磁共振氢谱证明有一个顺式双键和羧基（δ 5.35 J = 5 H_z及11.23）；以其甲酯测定质谱，分子离子峰为380。

为进一步确证，cis-Tetracos-15-enoic以碱性高锰酸钾溶液氧化得壬酸（pelargonic acid）和15碳二羧酸(pentadecanedioic acid)，前者与我们合成的壬酸红外光谱完全重合，并与文献[6]所载pelargonic acid一致。后者mp 111—113°C与已知15碳二羧酸红外光谱完全相重，混合熔点未下降，元素分析得分子式$C_{15}H_{28}O_4$。以上数据与文献[1、2、3、4]鉴定的cis-Tetracos-15-enoic完全一致，故鉴定为cis-Tetracos-15-enoic 2)。

实验部分

样品采自广南县城郊，熔点用微量熔点仪测定，未经校正；薄层层析（Rf值）：（硅胶G硬板，展开剂：乙醚-正已烷1：2，50%H_2SO_4显色；红外光谱用IR-450型仪器，以固体样品和溴化钾压片测定；核磁共振谱用WH-90型仪器，以重氢氯仿为溶剂，四甲基硅为内标；质谱用D-300型仪器；气相色谱用GC-1B型仪器。

1）最近已发表于东北林学院学报增刊，本文付印时尚未阅到全文。

2）前报云南植物研究，2(3)：267页蒜头果油含山梅酸（ximenic）以此报为准。

油脂的提取和理化性质

500克种仁粉碎后，用石油醚（bp 30—60°C）在脂肪提取器中回流提取12小时，提取液经无水硫酸钠干燥，回收溶剂，得290.5克淡黄色半固体油样。种子组成及油的理化性质见表1。

表1 油的理化性质

分析部位	种仁占种子(%)	种仁含油量(%)	折光率 n^{20}_{20}	比重 d^{20}_{20}	皂化值	酸值	碘值（韦氏法）	不皂化物（%）
种仁	70—72	64.5	1.4667	0.8642	149.0	19.3	70.9	4

油的脂肪酸分析

脂肪酸的分离：取50克油样，加500毫升6%KOH乙醇溶液加热回流3小时，回收三分之二的乙醇，加等体积水稀释，用乙醚萃取不皂化物，无水Na_2SO_4干燥，回收乙醚得2克不皂化物。碱液以40%H_2SO_4酸化后，用乙醚抽提脂肪酸，醚液用水洗至中性，无水Na_2SO_4干燥，过滤，回收溶剂，得42克白色固体脂肪酸。

脂肪酸的气相层析条件同前报[7]，结果见表2。

表2 种仁的脂肪酸成分(%)

癸酸	月桂酸	肉豆蔻酸	棕榈酸	硬脂酸	油酸	cis-Tetracos-15-enoic	未鉴定酸
1.0	1.2	1.8	1.5	微量	12.4	67.0	14.0

cis-Tetracos-15-enoic的分离和鉴定

混合脂肪酸依次以乙醚、丙酮、石油醚于-5°C低温重结晶，得白色针晶；熔点44—45°C，碘值（韦氏法）63；Rf值0.42；分析：$C_{24}H_{46}O_2$，计算值（%）：C78.61，H12.64。实验值（%）：C78.68，H12.32。IR：(cm^{-1})1650，690（顺式双键）[6]；1695，935（羧基）。PMR谱δ值：0.89（3H，三重峰-CH_2-CH_3），2.00(4H，多重峰-CH_2-CH=CH-$C\underline{H}_2$-)，2.25（2H，三重峰-$C\underline{H}_2$COOH），5.35（2H，多重峰J=5H_z顺式-C$\underline{H}$=C$\underline{H}$-），11.23（1H，单峰-COO$\underline{H}$）。以其甲酯测定质谱m/e：380〔M^+〕349，基峰348，152，138，125，111，97，83，69，55（强峰），43。

cis-Tetracos-15-enoic的氧化：在200毫升三角瓶中放置0.64克氢氧化钾，以16毫升水溶解后，再加入6.25克(0.035克分子）高锰酸钾及75毫升35°C的水，将混合物进行搅拌，当高锰酸钾已全部溶解后，在激烈搅拌下，把3.15克cis—Tetracos-15-enoic以少量分次加完，反应液温度升高到75°C时，继续搅拌约半小时，在混合物中加入由4克硫酸与12毫升水所配成的溶液，置于蒸汽浴上加热15分钟，使二氧化锰凝聚，然后逐渐加入亚硫酸氢钠固体粉末，直到溶液变清为止，用乙醚抽提三次，醚层用水洗到中性，无水

Na_2SO_4干燥，回收溶剂，得2克半固体油状物，薄层层析为A、B两个斑点，Rf为0.42(A)和0.2（B），将油状物加少量石油醚溶解后，放置冰箱中过夜，有白色粒状固体析出，过滤，得0.5克白色固体，母液置冰箱中结晶，再过滤白色固体，这样重复多次，合并石油醚母液，无水Na_2SO_4干燥，过滤，回收溶剂，得0.5克无色透明油状物，薄层层析结果为单一成分，Rf＝0.42(A) n_D^{20}1.4373，与合成壬酸Rf值一致。IR(涂膜) 1705，935cm^{-1}（羧基）与我们以壬醛为原料合成的壬酸完全重合，并与文献[6]报导的pelargnic acid一致。

合并上述所得白色固体（B）经石油醚多次重结晶得0.8克白色粒状结晶，熔点111—113°C；元素分析：$C_{15}H_{28}O_4$，计算值（%）：C66.14，H10.36。实验值（%），C66.75，H10.01；IR：在3200—2400cm^{-1}有一大宽峰（显出二羧酸特征吸收）和1705，935cm^{-1}（羧基）有吸收峰。与已知15碳二羧酸对照：红外光谱、气相色谱保留时间均一致，测混合熔点未下降。

红外光谱（IR），核磁共振谱（NMR），气相色谱，元素分析均由我所植化室物理分析组测定，质谱由北京五七六一一部队测定，华南植物所陆碧瑶、朱亮峰、李用华同志提供宝贵意见，特此致谢。

参 考 文 献

〔1〕 T. P. Hilditch and P. N. Williams, 1964, The Chemical Constitution of Natural Fats, P. 610

〔2〕 C. A., 1944, 38:54229.

〔3〕 C. A., 1954, 48:118161.

〔4〕 D. G. Bounds, R. P. Linstead. and B. C. L. Weedon, 1954, J. Chem. Soc., P. 448.

〔5〕 A. H 勃拉特主编（南京大学化学系有机化学教研组译），1964；有机合成，科学出版社，第二集37页，216页。

〔6〕 The Sadtler Standard Infrared № 60, 915.

————————Nucler Magnetic Resonance № 70.

〔7〕 欧乞鍼等，1980：中国植物油脂的研究Ⅰ.一百种植物种子油的脂肪酸成分。云南植物研究，2（3）：279页。

A NEW PRESENCE OF IMPORTANT FATTY ACID (CIS-TETRACOS-15-ENOIC) —OIL OF MALANIA OLEFERA CHUN ET LEE.

Ou Gi-zhen

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

ABSTRACT

Malania oleifera Chun et Lee is distributed in the Southeast of Yunnan, the results for quantitative analysis and identification of the oil contents are given in tables 1, 2.

This paper deals mainly with the isolation and identification of the cis-Tetracos-15-enoic in the kernel oil of *Malania oleifera*. The oil contains 67% cis-Tetracos-15-enoic which gives pelargonic acid and pentadecanedioic acid when it is oxidized. It can be therfore used in synthesis of racemic muscone.

The other acid were confirmed as oleic, capric, lauric, myristic, palmitic, stearic.

In this paper, the author first reports on the presence of cis-Tetracos-15-enoic in the kernel oil of *Malania oleifera*.